

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-109032

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
B 0 1 J 23/54	Z A B	B 0 1 J 23/54 Z A B
B 0 1 D 53/94		23/02 A
B 0 1 J 23/02		23/58 A
23/58		33/00 B
33/00		B 0 1 D 53/36 I 0 2 H
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)		

(21) 出願番号 特願平8-262747

(22) 出願日 平成 8 年(1996)10月 3 日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地

(72) 発明者 土井 良太

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 飯塚 秀宏

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 花岡 博史

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関用排ガス浄化触媒

(57) 【要約】

【課題】内燃機関の排ガス中の窒素酸化物を酸素共存下で高効率で浄化する触媒で、かつ、排ガス中の触媒被毒物質の硫黄酸化物に強く、高温雰囲気にも耐える排ガス浄化触媒及び浄化方法を提供する。

【解決手段】多孔質担体上に活性成分としてアルカリ土類金属とチタニアの前駆体を混合し、その後、焼成して、焼成体の一部をアルカリ土類金属とチタンの複合酸化物を担持した内燃機関用排ガス浄化触媒。

【効果】酸素を過剰に含み、かつSO_xを含む排ガスから高効率で窒素酸化物を浄化することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】多孔質担体上に活性成分としてアルカリ土類金属とチタニアを有し、該アルカリ土類金属とチタニアの一部を複合酸化物にして担持したことを特徴とする内燃機関用排ガス浄化触媒。

【請求項2】請求項1に記載の触媒において、更に活性成分として希土類金属と貴金属を含むことを特徴とする内燃機関用排ガス浄化触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車の内燃機関から排出される排ガス中の、特に酸素を含有する排ガス中の窒素酸化物を効率よく浄化する方法に係わり、また窒素酸化物を浄化する触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車の内燃機関から排出される排ガスには一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒素酸化物(NO_x)等が含まれ、人体に有害であり、また、大気汚染等の地球環境に悪影響を及ぼす原因にもなる。そこで、従来より、これらの排出量低減に多大の努力が払われ、内燃機関における燃焼条件等の改善による発生量の低減に加え、排出された排ガスを触媒等で浄化する方法の技術開発が進められてきた。現在、自動車排ガスの浄化方法はPt、Rh、Pd等を主成分とした三元触媒を用いて、HCおよびCOを酸化し、同時にNO_xを還元して無害化する触媒を用いる方法が主流となっている。三元触媒は空燃比(A(空気の重量)/F(燃料の重量))が理論空燃比(14.7)付近に設定されている自動車の排ガス浄化を目的としている。ところが、最近、自動車エンジンは燃料消費量を低減する観点から、理論空燃比より希薄(リーン)な空燃比においてエンジンを運転する。リーンバーンエンジンの開発が進められている。リーンバーンでは、排ガス中の酸素が多くなり、従来の三元触媒では酸素の存在下での触媒活性が低く、窒素酸化物を効率良く浄化することができない。そこで、リーンバーン対応NO_x浄化技術として酸素共存下で未燃炭化水素によりNO_xを還元浄化する触媒(以下、リーンNO_x触媒)の開発が進められ、例えば、ゼオライトに銅等の遷移金属を担持したものが特開平1-130735号や特開平1-266854号に出願されている。また、この種の触媒の利用システムが特開平3-74514号に提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】リーンNO_x触媒の開発は現在も鋭意進められているが、その課題として耐SO_x性の付与がある。ガソリン等の内燃機関の燃料には硫黄分が含まれ、その含有量は特定できないが、数十ppmから多い場合には千ppmに達することもある。これによりSO_xによる触媒被毒が起こる。リーンバーン排ガスのNO_x等の浄化においては排ガス中に酸素が共存する

ため、SO₂はSO₃に酸化され易く、SO_x被毒を被り易く、耐SO_x性の具備はリーンNO_x触媒において必要不可欠な性質である。そこで、分解しやすい複合硫酸塩をつくる方法(特開平7-51544号)や、SO₃の酸化を抑制する方法(特開平7-171349号)等が提案されている。

【0004】また、自動車排ガスの浄化触媒は排ガス温度が約300℃から500℃の寒洲気で使用されるため、長時間これらの温度条件に曝されても十分な触媒活性を保持し、同時に高速走行時を想定した800℃～900℃の高温に耐えることが要求される。

【0005】本発明は、リーンバーン燃焼において排出される排ガス中の硫酸酸化物による被毒を抑制しつつ、また、高温度寒洲気に耐えることができる触媒材料および浄化方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者はアルミナ等の多孔質担体に活性成分を担持した高い排ガス浄化性能を有する触媒に耐SO_x性を持たせる方法について種々検討を行った結果、多孔質担体上に活性成分としてアルカリ土類金属とチタニアの前駆体を混合し、その後、焼成して、焼成体の一部をアルカリ土類金属とチタンの複合酸化物にして担持することが有効であることを見出した。

【0007】本発明においては、アルカリ土類金属とチタンの複合酸化物、チタニア、アルカリ土類金属化合物の3種類の物質が共存することにより、SO_xのアルカリ土類金属、貴金属成分および多孔質担体へのアプローチが抑制され耐SO_x性が向上するものと推定される。また、アルカリ土類金属とチタニアの前駆体の混合体を焼成することにより、焼成後のアルカリ土類金属化合物が熱的に安定した形態になることが耐熱性の向上に結びついているものと推定される。

【0008】アルカリ土類金属とチタニアの前駆体の混合組成を限定するものではないが、多孔質担体100重量部に対して、アルカリ土類金属が3～25重量%、チタニア前駆体をチタン換算で1～15重量%を混合し、焼成して担持することが望ましい。

【0009】本発明の触媒は多孔質担体に活性成分として更に希土類金属と貴金属を含むことができ、これにより、窒素酸化物の浄化を更に向上させることができる。

【0010】アルカリ土類金属としてはストロンチウムとバリウムの少なくとも一つおよびマグネシウムが好ましく、希土類金属としてはセリウムとランタンの少なくとも一つが好ましく、貴金属としては少なくとも白金とロジウムが好ましい。触媒調製法としては、まず、希土類金属を担持し、次いでマグネシウム以外のアルカリ土類金属とチタニアの前駆体の混合体を担持し、更に白金とロジウム等の貴金属を担持し、最後にマグネシウムを担持することが望ましい。

【0011】本発明触媒は多孔質担体100重量部に対して、希土類金属を5〜30重量％、アルカリ土類金属とチタニアの混合体ではアルカリ土類金属に換算して1〜25重量％、チタンに換算して1〜15重量％、白金を0.5〜3重量％、ロジウムを0.05〜0.3重量％、マグネシウムを0.5〜2重量％担持されていることが望ましい。

【0012】本発明において担持するアルカリ土類金属としては、ストロンチウム、バリウム、マグネシウム、カルシウムが使用できるが、ストロンチウムを用いると特に良好な結果が得られる。

【0013】チタニアの前駆体としてはチタンの硝酸塩、硫酸塩、チタニアゾル、有機チタン化合物などを使用できる。チタニアゾルを用いる場合はアルカリ土類金属塩との混合でゲル化することを防止する必要があり、硝酸を約2.5wt％程度含むチタニアゾルを用いるとゲル化が抑制され良好な結果が得られる。

【0014】本発明において、希土類金属としてはセリウム、ランタン、イットリウム等を使用できる。

【0015】上記の排ガス浄化触媒における多孔質担体として、アルミナ、シリカなどの多孔質酸化物を使用できる。

【0016】上記排ガス浄化触媒はHCまたCOの少なくとも一種以上の還元剤が含まれる排ガスであれば酸素が高濃度に存在する場合でも浄化可能な排ガスの組成に制限はなく、良好なNO_x浄化性能を有する。

【0017】上記排ガス浄化触媒はボイラ、自動車等の内燃機関の排ガス中のNO_xを良好に浄化することができるが、特に、酸素濃度が高いリーンバーン車の排ガス中のNO_xを浄化する方法に適している。

【0018】触媒の調製方法は、含浸法、混練法、共沈法などのいずれも適用できる。

【0019】一般に、排ガス浄化触媒は、ハニカム状触媒として用いられることが多い。本発明の触媒を含浸法でハニカム状触媒を調製する場合は最初に多孔質担体をハニカムにウオッシュコートし、乾燥、焼成して形成する。次いで、セリウム化合物を含む溶液を含浸し乾燥及び焼成し、アルカリ土類金属化合物とチタニアの前駆体を含む溶液を含浸し乾燥及び焼成したのち、白金とロジウム化合物を含む溶液を含浸し乾燥及び焼成し、最後にマグネシウム化合物を含む溶液を含浸し乾燥及び焼成することが望ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

【0021】「実施例1」ペーマイト粉末に水、硝酸を加えた溶液にアルミナ粉末を添加し、ボールミルで3時間混練してアルミナコーティングスラリーを得た。該スラリーをコーセライト製のハニカムにウオッシュコー

トし、乾燥後、600℃で1時間焼成してアルミナコートハニカムを得た。アルミナのコート量は、ハニカム1リットル当り150gとした。

【0022】上記アルミナコートハニカムを硝酸セリウム水溶液に浸漬し、乾燥後、600℃で1時間焼成した。次いで、硝酸ストロンチウム水溶液とチタニアゾル溶液を混合した含浸液に浸漬し、乾燥後、600℃で1時間焼成した。次に、ジニトロジアンミン白金と硝酸ロジウムを含む水溶液に浸漬し、乾燥後、450℃で1時間焼成した。最後に硝酸マグネシウム水溶液に浸漬し、乾燥後、450℃で1時間焼成して、実施例触媒1を得た。実施例触媒1の金属組成はアルミナに対して、Ce 18wt％、Sr 15wt％、Ti 10wt％、Pt 1.8wt％、Rh 0.15wt％、Mg 1wt％であり、他の実施例触媒の基準となるものである。

【0023】希土類金属として、硝酸ランタンを用いた以外は実施例触媒1と同様の方法により、実施例触媒2を得た。アルカリ土類金属として、硝酸バリウムを用いた以外は実施例触媒1と同様の方法により、実施例触媒3を得た。

【0024】「比較例1」実施例1と同様の方法で調製したアルミナコートハニカムに実施例触媒1と同様の操作でセリウムを含浸した。次いで、チタニアゾルを混合しない硝酸ストロンチウム水溶液を含浸し、乾燥後、600℃で1時間焼成した。次に実施例触媒1と同様に白金、ロジウム、マグネシウムを含浸して比較例触媒1を得た。

【0025】アルカリ土類金属として、硝酸ストロンチウムの代わりに硝酸バリウムを用いた以外は比較例触媒1と同様の方法により、比較例触媒2を得た。

【0026】調製した実施例触媒1〜3及び比較例触媒1〜2をまとめて表1に示す。

【0027】「試験例1」実施例触媒1〜3及び比較例触媒1〜2について、以下の試験方法で窒素酸化物の浄化性能を評価した。

【0028】ハニカム状触媒6ccを内径2.5mmの石英反応管に充填し、管状電気炉内に設置した。電気炉で昇温し、反応管の入口ガス温度が300℃一定になった時点で、以下のモデル排ガスを流通した。理論空燃比で運転した時を想定した排ガスとして、NOを0.1％、C₂H₄を0.05％、COを0.6％、O₂を0.5％、H₂を0.2％、H₂Oを10％を含み、残部をN₂とした。希薄空燃比で運転した時を想定した排ガスとして、NOを0.06％、C₂H₄を0.04％、COを0.1％、O₂を5％、H₂Oを10％含み、残部をN₂とした。この理論空燃比と希薄空燃比を想定したモデル排ガスを3分毎に交互に流通した。これらのモデル排ガスを空間速度30,000/hで流通し、触媒入口及び出口のNO_x濃度を化学発光式のNO_x分析計で測定した。理論空燃比モデル排ガスから希薄空燃比モデル排ガスに切り換えてから

1分後のNO_x浄化率で評価した。NO_x浄化率は次式 * 【0029】
より算出した。 * 【数1】

$$\text{NO}_x\text{浄化率}(\%) = \frac{(\text{入口のNO}_x\text{濃度} - \text{出口のNO}_x\text{濃度})}{\text{入口のNO}_x\text{濃度}} \times 100$$

--- (数1)

【0030】「試験例2」試験例1と同様に、反応管の入口ガス温度が300℃に安定した時点で、希薄空燃比を想定したモデル排ガスにSO₂を0.005%を加えたガスを空間速度30,000/hで3時間流通した。その後、試験例1と同様の方法により、実施例触媒1〜3及び比較例触媒1〜2について、入口ガス温度が300℃でのNO_x浄化性能を評価した。

* 【0031】実施例触媒1〜3及び比較例触媒1〜2について、試験例1及び2で評価した結果を表2に示す。

【0032】実施例触媒1〜3は比較例触媒1〜2に比べてSO₂耐久後のNO_x浄化率が高く、耐SO_x性が強いことがわかる。

【0033】

* 【表1】

表 1

	担 持 順 序			
	第 1 成 分	第 2 成 分	第 3 成 分	第 4 成 分
実施例触媒1	18wt%Ce	15wt%Sr 10wt%Ti	1.8wt%Pt 0.15wt%Rh	1wt%Mg
実施例触媒2	18wt%La	15wt%Sr 10wt%Ti	1.8wt%Pt 0.15wt%Rh	1wt%Mg
実施例触媒3	18wt%Ce	15wt%Ba 10wt%Ti	1.8wt%Pt 0.15wt%Rh	1wt%Mg
比較例触媒1	18wt%Ce	15wt%Sr	1.8wt%Pt 0.15wt%Rh	1wt%Mg
比較例触媒2	18wt%Ce	15wt%Ba	1.8wt%Pt 0.15wt%Rh	1wt%Mg

【0034】

★ ★【表2】

表 2

	初 期 NO _x 浄化率(%)	SO ₂ 被毒後 NO _x 浄化率(%)
実施例触媒1	92	79
実施例触媒2	87	74
実施例触媒3	87	72
比較例触媒1	79	67
比較例触媒2	75	63

【0035】「実施例2」実施例触媒1の希土類金属Ceの担持量を5wt%、15wt%、30wt%に変えて調製した実施例触媒4〜6を得た。

【0036】「実施例3」実施例触媒1の貴金属Ptの担持量を0.5wt%、1.5wt%、3wt%に変えて

調製した実施例触媒7〜9を得た。

【0037】「実施例4」実施例触媒1の貴金属Rhの担持量を0.05wt%、0.18wt%、0.3wt%に変えて調製した実施例触媒10〜12を得た。

【0038】上記に調製した実施例触媒4〜12の触媒

組成を表3に示す。

【0039】実施例触媒4～12について、試験例1及び試験例2と同じ方法で初期とSO₂処理後のNO_x浄化率を測定した。結果を表4に示す。

【0040】Ce担持量は5～30wt%、Pt担持量は0.5～3wt%、Pt担持量は0.05～0.3wt%の範囲の触媒組成でSO₂被毒後も高いNO_x浄化性能を保持している。

【0041】「実施例5」実施例触媒1のアルカリ土類*

*金属のSr担持量を3wt%、18wt%、25wt%に変えて実施例触媒13～15を調製した。

【0042】「実施例6」実施例触媒1のチタニアゾルのTiに換算した担持量を1wt%、8wt%、15wt%に変えて実施例触媒16～18を調製した。

【0043】調製した実施例触媒13～18の触媒組成を表5に示す。

【0044】

【表3】

表 3

	担 持 量 (wt%)					
	Ce	Sr	Ti	Pt	Pt	Mg
実施例触媒 4	5	15	10	1.8	0.15	1
実施例触媒 5	15	15	10	1.8	0.15	1
実施例触媒 6	30	15	10	1.8	0.15	1
実施例触媒 7	18	15	10	0.5	0.15	1
実施例触媒 8	18	15	10	1.5	0.15	1
実施例触媒 9	18	15	10	3.0	0.15	1
実施例触媒 10	18	15	10	1.8	0.05	1
実施例触媒 11	18	15	10	1.8	0.18	1
実施例触媒 12	18	15	10	1.8	0.3	1

【0045】

※ ※【表4】

表 4

	初 期	SO ₂ 被毒後
	NO _x 浄化率(%)	NO _x 浄化率(%)
実施例触媒 4	83	72
実施例触媒 5	92	79
実施例触媒 6	84	71
実施例触媒 7	83	73
実施例触媒 8	90	76
実施例触媒 9	92	75
実施例触媒 10	82	71
実施例触媒 11	89	75
実施例触媒 12	89	72

【0046】

【表5】

表 5

	担 持 量 (wt%)					
	Ce	Sr	Ti	Pt	Rh	Mg
実施例触媒 13	18	3	10	1.8	0.15	1
実施例触媒 14	15	18	10	1.8	0.15	1
実施例触媒 15	18	25	10	1.8	0.15	1
実施例触媒 16	18	15	1	1.8	0.15	1
実施例触媒 17	18	15	8	1.8	0.15	1
実施例触媒 18	18	15	15	1.8	0.15	1

【0047】実施例触媒13～18について、試験例1及び試験例2と同じ方法で初期とSO₂処理後のNO_x浄化率を測定した。結果を表6に示す。

【0048】Sr担持量が3～25wt%、チタニアゾルはTiに換算した担持量で1wt%～15wt%の範

※ 囲の担持量において初期及びSO₂被毒後も高いNO_x浄化性能を示した。

【0049】

【表6】

表 6

	初 期	SO ₂ 被毒後
	NO _x 浄化率(%)	NO _x 浄化率(%)
実施例触媒 13	84	73
実施例触媒 14	90	78
実施例触媒 15	83	72
実施例触媒 16	82	72
実施例触媒 17	90	77
実施例触媒 18	85	71

【0050】「実施例7」実施例触媒16～18および比較例触媒1を試験例1と同じ方法で初期のNO_x浄化性能を評価した。次いで、評価した同じ触媒を800℃で5時間焼成し、熱劣化させた後に試験例1と同じ方法でNO_x浄化性能を評価した。結果を表7に示す。

※ 【0051】実施例触媒16～18は熱劣化後も比較例触媒1より高いNO_x浄化率を示した。

【0052】

【表7】

表 7

	初 期	800℃5h焼成後
	NO _x 浄化率(%)	NO _x 浄化率(%)
実施例触媒 16	83	75
実施例触媒 17	91	80
実施例触媒 18	82	73
比較例触媒 1	80	60

【0053】「実施例8」実施例触媒1について、Pt、Rh、Mgを担持しない触媒粉末のX線回折を測定した。ストロンチウムとチタニアゾルの混合物を600℃で1時間焼成した焼成体のX線回折スペクトルにはチ

タニア、チタン酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウムのピークが検出され、チタン酸ストロンチウムの複合酸化物が担持されていた。

【0054】「実施例9」実施例触媒1及び比較例触媒1の触媒組成でハニカム体積1.7 リットルのハニカム状触媒を調製した。更に、このハニカム状触媒を電気炉内に入れて800℃で5時間焼成して熱劣化させた。熱劣化させたハニカム状触媒をリーンバーンエンジン搭載車の床下部分の排気管途中に設置し、ダイナモシャーン上で定速走行試験を行った。車速を調整して排気ガス温度を変えてハニカム状触媒のNOx浄化率を測定した。*

* 触媒入口の排気ガス温度が350℃におけるNOx浄化率は比較例触媒1を用いた場合は2.7%、実施例触媒1を用いた場合は4.0%であった。実施例触媒1は比較例触媒1と比較して熱劣化後も高いNOx浄化率を示した。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、耐SOx性と耐熱性を併せ持った排ガス浄化用触媒が得られるため、酸素を過剰に含み、かつ、SOxを含む排ガスから高効率で窒素酸化物を浄化することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小川 敏雄
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者 黒田 修
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 山下 寿生
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
(72)発明者 北原 雄一
茨城県ひたちなか市大字高場2520番地 株式会社日立製作所自動車機器事業部内
(72)発明者 平塚 俊史
茨城県ひたちなか市大字高場2520番地 株式会社日立製作所自動車機器事業部内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第2部門第1区分
 【発行日】平成13年11月6日(2001.11.6)

【公開番号】特開平10-109032
 【公開日】平成10年4月28日(1998.4.28)
 【年通号数】公開特許公報10-1091
 【出願番号】特願平8-262747
 【国際特許分類第7版】

B01J 23/54 ZAS
 B01D 53/94
 B01J 23/02
 23/58
 33/00

【F1】

B01J 23/54 ZAS A
 23/02 A
 23/58 A
 33/00 B
 B01D 53/36 102 H

【手続補正書】
 【提出日】平成13年3月30日(2001.3.30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】多孔質担体上に活性成分としてアルカリ土類金属とチタニアを有し、更にアルカリ土類金属とチタンの複合酸化物を有することを特徴とする内燃機関用排ガス浄化触媒。

【請求項2】請求項1に記載の触媒において、更に活性成分として希土類金属と貴金属を含むことを特徴とする内燃機関用排ガス浄化触媒。

【請求項3】請求項2に記載の触媒において、前記アルカリ土類金属としてストロンチウムとバリウムの少なくとも1つ及びマグネシウムを含み、前記希土類金属としてセリウムとランタンの少なくとも1つを含み、前記貴金属として少なくとも白金とロジウムを含むことを特徴とする内燃機関用排ガス浄化触媒。

【請求項4】請求項3に記載の触媒において、多孔質担体100重量部に対して、希土類金属が5～30重量%、アルカリ土類金属とチタニアの混合体ではアルカリ土類金属に換算して1～2.5重量%、チタンに換算して1～1.5重量%、白金が0.5～3重量%、ロジウムが0.05～0.3重量%、マグネシウムが0.5～2重量%担持されていることを特徴とする内燃機関用排ガス浄化触媒。